

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-15154

(43)公開日 平成8年(1996)1月19日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 1 N 21/64

E

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平6-147770

(22)出願日 平成6年(1994)6月29日

(71)出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 大谷 誠

熊本県菊池郡西合志町御代志997番地 株式会社アドバンスト・ディスプレイ内

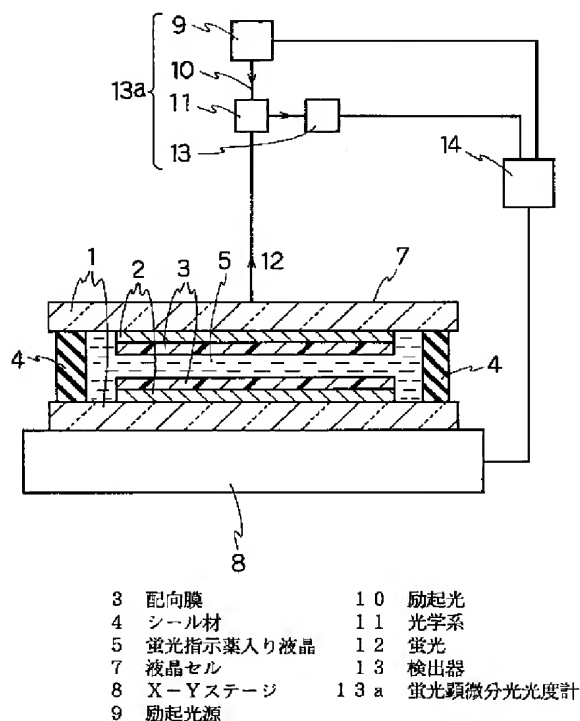
(74)代理人 弁理士 高田 守

(54)【発明の名称】 液晶中のイオン性不純物の非破壊分析法

(57)【要約】

【目的】 液晶セル中の液晶中のイオン性不純物を該セルを破壊することなく分析することである。

【構成】 液晶中のイオン性不純物に高い選択性をもつ蛍光指示薬を混合した液晶セルを用い、蛍光顕微分光度で蛍光指示薬より発生する蛍光強度を測定することの特徴とする分析方法であり、液晶セルを破壊することなく、高い空間分解能で該不純物の成分と含有率とを知ることができる。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 液晶セル中の液晶中のイオン性不純物の分析において、該イオン性不純物に高い選択性をもつ蛍光指示薬を液晶中に混合した液晶セルを用い、蛍光顕微分光法により液晶部分の蛍光強度を測定して該液晶中のイオン性不純物の成分とその含有率を分析することを特徴とする液晶表示素子における液晶中のイオン性不純物の非破壊分析法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、液晶表示素子における液晶セル中の液晶中のイオン性不純物の非破壊分析法に関する。さらに詳しくは、前記素子または前記セルを破壊することなく、前記液晶中のイオン性不純物の成分とその含有率を分析する方法を提供する。

【0002】

【従来の技術】図4に従来の液晶セルの断面図を示す。まず、ガラスからなる透明基板1面上にスズをドーブした酸化インジウムからなる透明電極2を形成し、その上にポリイミドからなる配向膜3をラビング処理し、シール材4を挟んで基板を重ね合わせ、液晶6を注入して液晶セル7を作製する。

【0003】ところで、この液晶セル7は、その基板1上に形成された前記配向膜3と前記シール材4のそれぞれの表面に種々のイオン性不純物、たとえば $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ などの無機イオン、カルボニールイオンなどの各種有機イオンなどが存在しているため、このイオン性不純物が基板1間に封入された前記液晶中に溶出して、表示特性および信頼性に悪影響を及ぼすという問題をもっている。

【0004】これは液晶6の比抵抗が $10^{12} \sim 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ と極めて高い材料であり、このため液晶中の微量のイオン性不純物の濃度により左右される。

【0005】液晶中にイオン性不純物が存在すると、液晶6の比抵抗が低下してリーク電流が流れやすくなるから、液晶6の保持特性が低下して液晶表示素子の表示特性が悪くなる。また、前記リーク電流により液晶6の劣化が進み、信頼性も悪くなる。

【0006】したがって、液晶中のイオン性不純物の種類と量を知ることは、液晶セル7の表示特性および信頼性を向上する上で重要であり、液晶セル面内でのイオン性不純物の分布がわかれば、汚染源の特定が可能となり、これらイオン性不純物汚染のない材料およびプロセスを選定して、表示特性および信頼性の高い液晶セル7を得ることができる。

【0007】液晶セル中の微量のイオン性不純物の分析法としては、原子吸光分析法やICP質量分析法などがある。

【0008】しかし、前記原子吸光分析法では検出限界を考慮すると、1mg程度の液晶が最小限必要であり、

2

そのためには液晶セルを破壊したうえで $1 \sim 10 \text{ cm}^2$ のセルの面積に相当するだけの液晶6を回収しなければならず、該不純物の分布を知ることはできなかった。また、前記ICP質量分析法でも液晶サンプリング上の問題として、原子吸光分析法と同様な問題をもっている。

【0009】さらに、特開昭60-86449号公報では、たとえば8-ヒドロキシ-1, 3, 6-ピレントリスルホン酸などのスルホン化芳香族酸からなる蛍光団をイオン交換膜に不動化させたセンサーを試料溶液中に浸漬させてその蛍光強度から該溶液のpHを求める方法が、また、特開昭63-47639号公報では、たとえばpH指示薬であるニュートラルレッドを2-ヒドロキシエチルメタクリレート重合体に化学的に結合させた高分子膜を用いたセンサーを被測定溶液に接触させて該溶液のpHを測定する装置がそれぞれ開示されているが、前記のようにセンサーを溶液に接触させる方法であるために、液晶セル中の液晶中の不純物を分析することに応用し得たとしても、該セルを破壊することなしには、その目的を達成し得ないものである。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記のような実情にかんがみてなされたものであり、その目的とするところは、液晶セル中の液晶中のイオン性不純物を該セルを破壊することなく高い空間分解能で、その成分および含有率を知ることのできる該液晶中のイオン性不純物の非破壊分析法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、液晶セル中の液晶中のイオン性不純物の分析において、該イオン性不純物に高い選択性をもつ蛍光指示薬を液晶中に混合した液晶セルを用い、蛍光顕微分光法により液晶部分の蛍光強度を測定して該液晶中のイオン性不純物の成分とその含有率を分析することを特徴とする液晶表示素子における液晶中のイオン性不純物の非破壊分析法に関する。

【0012】

【作用】本発明は、液晶中に混合した蛍光指示薬が液晶中の特定イオン種と反応して、蛍光活性が変化したものに励起光を照射し、出てくる蛍光スペクトルを蛍光顕微分光法により分光解析するものであり、この分析法により液晶セルを破壊することなく、液晶セル中のイオン性不純物の成分および含有率を高い空間分解能で知ることができる。

【0013】

【実施例】本発明の一実施例について説明する。図1は、本発明の一実施例で用いる分析装置である蛍光顕微分光光度計の概略および分析に供する液晶セルの断面を示す図である。まず、ガラスからなる透明基板1面上にスズをドーブした酸化インジウムからなる透明電極2を形成し、その上にポリイミドからなる配向膜3をラビング処理し、シール材4を挟んで基板1を重ね合わせ、蛍

光指示薬入り液晶5を注入して液晶セル7を作製する。

【0014】前記液晶セルをX方向、Y方向に移動可能なステージ8上に設置する。励起光源9より蛍光指示薬に高い選択性をもつ300～400nmの特定波長の励起光10のみを取り出し、光学系11で3～50μmの集光ビームとした後、前記ステージ8上の液晶セル7の特定位置に前記ビームを照射し、照射部位より出てくる微弱な蛍光12を光学系11で取り込み、高感度の検出器13で蛍光スペクトルとして測定する。コントローラ14は、ステージ8の位置制御と、液晶セル7の各位置で計測した蛍光指示薬より発する蛍光強度データを取り込むことにより、蛍光強度の3次元マッピング機能を持っている。蛍光指示薬と選択性をもつイオン性不純物の量は、蛍光指示薬より発する蛍光強度に比例する。液晶セル7上で励起光の照射位置を前記ステージ8で変え、蛍光強度を測定することによって蛍光指示薬に選択性をもつイオン性不純物濃度の分布を得ることができる。

【0015】前記方法によれば、前記イオン性不純物の検出範囲は、液晶1モルに対して $10^{-4}$ ～ $10^{-9}$ モルであり、 $10^{-9}$ モル未満では十分な蛍光強度が取れなくなる傾向があり、 $10^{-4}$ モルを超えると測定精度が悪くなる傾向がある。

【0016】図2はカルシウムイオンを検出するための蛍光指示薬を液晶に混入して得られた液晶セル7に、励起波長が362nmの励起光を照射したときに得られる蛍光スペクトルの例である。

【0017】図2においてピーク15は液晶からの、ピーク16は蛍光指示薬からのそれぞれの蛍光ピークである。

【0018】図3は、前記ステージを移動しながら、蛍光指示薬からの蛍光ピーク16の強度をマッピングした図である。

【0019】液晶の中に、蛍光指示薬を最初から混入しておき、上記に示した蛍光発光強度を測定することによって、蛍光ピーク16の強度を調べ、蛍光指示薬入り液晶5の中のイオン性不純物の濃度を推定することができる。すなわち、図5は、たとえば $Ca^{2+}$ 濃度の異なる液晶に $Ca^{2+}$ 用の蛍光指示薬を混入し、得られた蛍光指示薬からの蛍光ピーク強度と液晶中の $Ca^{2+}$ 濃度との関係を示す。この図5の関係をjijいて、液晶パネル中の液晶中の $Ca^{2+}$ 濃度を求めることができる。

【0020】前記蛍光指示薬入り液晶5中の液晶とは、たとえばフッ素系液晶材料やシアノ系液晶材料などがあげられるが、本発明の分析法を実施するにあたっては、液晶材料の分解および劣化の点から、フッ素系液晶材料が好ましい。

【0021】前記蛍光指示薬とは、たとえば1980年にR. Y. Tsienらにより発表されたQuin2、1985年にG. Grynkiewiczらにより発表されたFura2などがあげられるが、検出感度の点からFura2が好ましく、前記液晶と該蛍光指示薬との混合割合は、前記液晶1モルに対して該指示薬 $10^{-4}$ ～ $10^{-9}$ モルが好ましく、 $10^{-6}$ ～ $10^{-9}$ モルがさらに好ましい。前記指示薬が $10^{-9}$ モル未満のときは十分な蛍光強度が取なくなる傾向があり、 $10^{-4}$ モルを超えると測定精度が悪くなる傾向がある。また、前記液晶と前記指示薬との混合方法は、高純度の揮発性有機溶媒（たとえばイソプロピルアルコールなど）で蛍光指示薬を希釈したうえで、液晶を混合したのち希釈溶媒を蒸発させて除去する方法などがあげられるが、不純物分析の点から使用する溶媒はできるだけ高純度のものが好ましい。

【0022】

【発明の効果】本発明の液晶中のイオン性不純物の分析法は、液晶セルを破壊することなく該イオン性不純物を蛍光顕微分光法により分析するものであり、高い空間分解能でイオン性不純物の成分とその含有率を知ることができるとともに、液晶セル内でのイオン性不純物の分布を知ることにより汚染された部分を特定することができ、表示特性および信頼性の高い液晶セルを得ることができる。

【0023】また、前記分析法は、たとえば純水、薬品、オイルなどの液状物質中のイオン性不純物の分析にも好適に用いられ得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例で用いる分析装置である蛍光顕微分光光度計の概略および分析に供する液晶セルの断面を示す図である。

【図2】 蛍光指示薬および液晶の蛍光スペクトルを合成したスペクトルチャートである。

【図3】 蛍光指示薬の蛍光強度の3次元マップ図である。

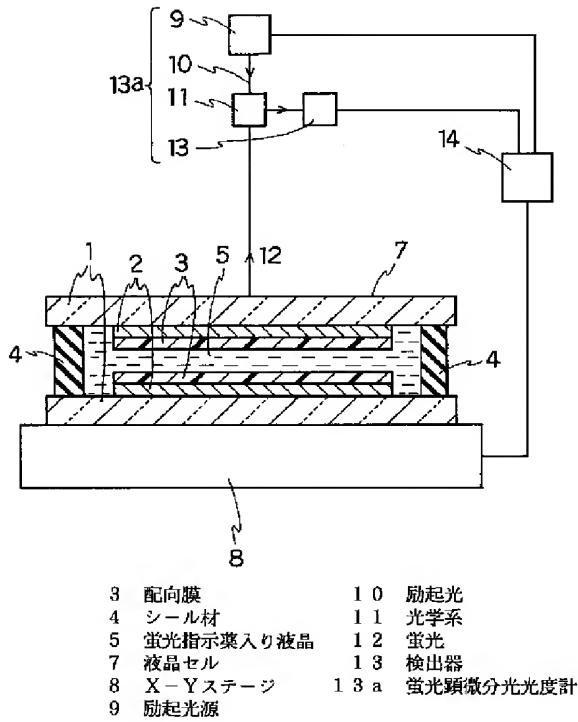
【図4】 従来の液晶セルの断面図である。

【図5】 液晶中の $Ca^{2+}$ 濃度と蛍光指示薬の蛍光ピーク強度との関係を示す図である。

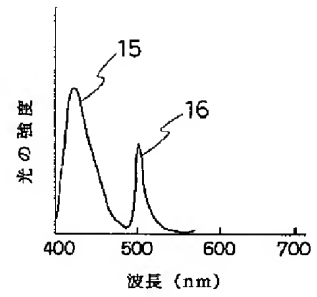
【符号の説明】

1 透明基板、2 透明電極、3 配向膜、4 シール材、5 蛍光指示薬入り液晶、6 液晶、7 液晶セル、8 X-Yステージ、9 励起光源、10 励起光、11 光学系、12 蛍光、13 検出器、13a 蛍光顕微分光光度計、14 コントローラ、15 液晶の蛍光ピーク、16 蛍光指示薬の蛍光ピーク。

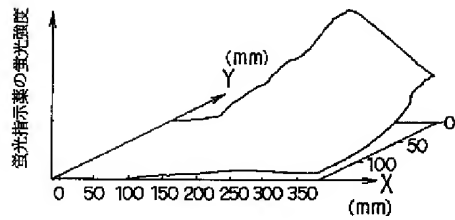
【図1】



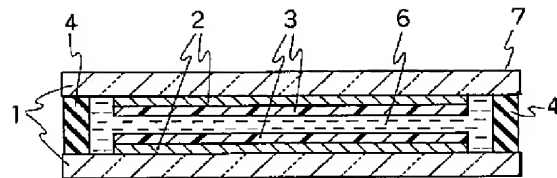
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

